

Союз Советских
Социалистических
Республик



Комитет по делам
изобретений и открытий
при Совете Министров
СССР

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

369112

Зависимое от авт. свидетельства № —

Заявлено 03.VIII.1970 (№ 1467066/23-4)

с приложением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 08.II.1973. Бюллетень № 10

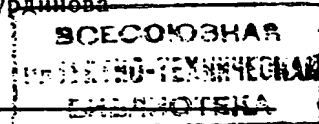
Дата опубликования описания 3.VII.1973

М. Кл. С 07с 23/02
С 07с 69/74

УДК 661.723.16(088.8)

Авторы
изобретения К. Н. Бильдинов, П. В. Серебров, А. П. Харченко, А. И. Никитина,
В. И. Подкорытова, Б. П. Алексеев, Л. Ф. Черешнева, Г. Ф. Нурдинова
и Л. Н. Пушкина

Заявитель —



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

1

Изобретение относится к способам получения фторуглеродных жидкостей, которые могут найти применение в технике в качестве теплоносителей диэлектриков.

Известен способ получения фторуглеродных жидкостей путем электрохимического фторирования HF сложных эфиров кислот, содержащих в спиртовой части молекулы 1—2 углеродных атомов. Но недостаточно высокие физико-химические характеристики получаемых жидкостей ограничивают их применение в технике.

Предлагают использовать в процессе сложных эфиров, содержащих в спиртовой части молекулы от 3 до 8 атомов углерода.

При электрохимическом фторировании сложных эфиров карбоновых кислот, содержащих 3 и более атомов углерода в спиртовой части молекулы, наряду с фторангидами соответствующих перфторкислот, образующимися как из кислотной, так и из спиртовой частей молекулы исходного эфира, получают с достаточно высокими выходами неокислотные перфторированные соединения с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и в молекуле исходного эфира. Согласно данным проведенных аналитических исследований эти соединения, содержащие в

2

своем составе лишь фтор, углерод и кислород, являются смесью перфторированных простых эфиров циклического или линейного строения.

5 В случае фторирования сложных эфиров двухосновных кислот полученные неокислотные продукты представлены в основном смесью перфторсоединений, содержащих число углеродных атомов в молекуле как равное их числу в молекуле сложного эфира двухосновной кислоты, так и равное числу углеродных атомов в молекуле сложного эфира соответствующей одноосновной кислоты.

15 В качестве исходного сырья используют доступные сложные эфиры алифатических, ароматических, алициклических кислот с гетероатомами; все эти продукты широко выпускаются промышленностью как пластификаторы, растворители, синтетические масла и т. д.

20 Пример 1. Электрохимическое фторирование дибутилового эфира фталевой кислоты проводят в пакетном электролизере объемом 1 л.

25 Процесс проводят непрерывно с периодической подлиткой исходным сырьем. Условия проведения процесса: концентрация органики в электролите $25 \pm 3\%$, температура электролита $25-28^\circ\text{C}$, температура обратного холодильника от -22 до -20°C ; анодная плот-

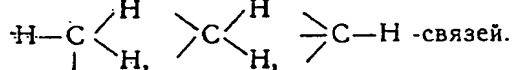
ность тока $0,05 \text{ а/см}^2$, напряжение на электродах $5,8\text{--}5,9 \text{ в}$. В этих условиях пропущено 3000 а/час электричества на 1 л электролита, а средний выход жидких перфторпродуктов, сливавшихся со дна электролизера, составляет $0,39 \text{ г/а-час}$. При этом коррозии электродов, снижения выходов перфторпродуктов во времени, роста напряжения на электродах и других аномальных явлений во время процесса не наблюдается.

Смесь жидких перфторпродуктов, полученных в результате, электролизера (сырца), подвергают фракционированию, при этом получены следующие фракции:

I. Фракция $60\text{--}120^\circ\text{C}$ — $40,6 \text{ вес. \%}$ сырца. Методом газожидкостной хроматографии, ИК-и ЯМР-спектроскопии показано, что основными компонентами данной фракции являются перфтор-цикло-, гексанмоно- и дикарбоновые кислоты, перфторциклогексан, перфторметилциклогексан.

II. Фракция $150\text{--}170^\circ\text{C}$ — $18,7 \text{ вес. \%}$ сырца. Удельный вес $1,852 \text{ г/см}^3$, температура загустования ниже -80°C .

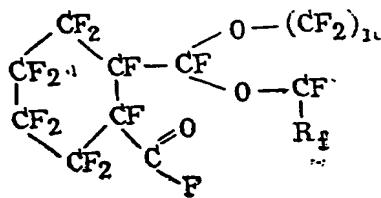
ИК-спектры — полное отсутствие поглощения в области $2700\text{--}3100 \text{ см}$, т. е. отсутствие



Элементарным анализом установлено отсутствие водорода. Найденный по плотности пара молекулярный вес 554 (незначительно отличается, на 2% , от вычисленного 554 для соединения или изомерных соединений с 5 и 7 членными кольцами).

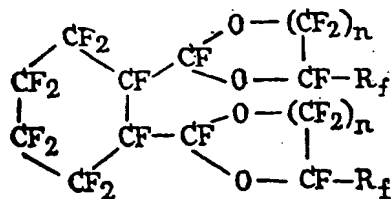
Данные ЯМР-спектроскопии также свидетельствуют в пользу вышеуказанных изомерных структур.

III. Фракция $170\text{--}190^\circ\text{C}$ — $21,5 \text{ вес. \%}$ сырца. По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии и ГЖХ основные соединения, входящие в состав фракции — это изомерные фторангидриды формулы



где $n=1\text{--}3$ при соответствующем $\text{R}_f=\text{F}$ (для $n=3$); CF_3 (для $n=2$) и C_2F_5 (для $n=1$).

IV. Фракция $190\text{--}220^\circ\text{C}$ — $15,1 \text{ вес. \%}$ сырца. Данные физико-химических исследований показывают, что водород и соединения с С-Н-связями отсутствуют, но присутствуют С-О-С связи; вычисленный по данным хроматографии молекулярный вес основных компонентов фракции 800 , т. е. незначительно отличается для рассчитанного по формуле



где $n=1\text{--}3$, при соответствующем $\text{R}_f=\text{F}$ (для $n=3$), CF_3 (для $n=2$), HC_2F_5 (для $n=1$).

Пример 2. Электрохимическое фторирование диоктилового эфира осбациновой кислоты проводят на той же установке, что и фторирование дибутилового эфира фталевой кислоты. Условия процесса: температура электролита $21\text{--}22^\circ\text{C}$, температура обратного холодильника от -24 до -25°C , анодная плотность тока $0,025 \text{ а/см}^2$, напряжение на электродах $5,85\text{--}5,95 \text{ в}$, концентрация электролита $16\pm 3\%$. Процесс проводят периодически (с отключением на ночь). За все время работы установки через электролит пропущено 1270 а-час электричества.

Средний выход смеси жидких перфторпродуктов составляет $0,3 \text{ г/а-час}$. Полученная смесь перфторпродуктов подвергается фракционированию в стеклянной колонке.

Некоторые характеристики полученных фракций (промежуточные фракции не указываются):

I — температура кипения $80\text{--}150^\circ\text{C}$, выход $44,9\%$, представляет собой смесь фторангидридов перфторкислот;

II — температура кипения $210\text{--}220^\circ\text{C}$, температура застывания 75°C , выход $4,8\%$;

III — температура кипения $230\text{--}235^\circ\text{C}$, температура застывания -64°C , выход $6,9\%$;

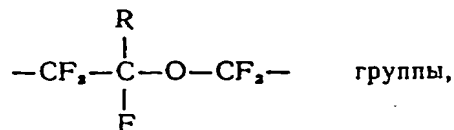
IV — температура кипения $240\text{--}260^\circ\text{C}$, температура застывания -51°C , выход $15,8\%$;

V — температура кипения $260\text{--}270^\circ\text{C}$, температура застывания -45°C , выход $15,9\%$;

VI — куб., температура кипения выше 270°C , выход $4,7\%$.

По результатам аналитических исследований, как и в примере 1, фракции II, IV, V представляют собой перфторированные продукты не кислотного характера, стойкие к кислотам и щелочам.

Основными компонентами данных фракций являются соединения содержащие



где $\text{R}=\text{F}$ или $-\text{O}-(\text{CF}_2)_n$ — группа замыкающая в цикле в спиртовой, или в кислотной части молекулы.

Основными компонентами фракции III являются фторангидриды кислородсодержащих перфторкислот, содержащие в молекуле 18 углеродных атомов. Они легко реагируют с спиртами с образованием соответствующих

эфиров и с водой с образованием соответствующих кислот.

Пример 3. Электрохимическое фторирование октилового эфира трифторуксусной кислоты проводят в электролизере пакетного типа объемом 1,8 л. Условия проведения процесса: температура электролита 21—22°C; температура обратного холодильника —25—28°C; напряжение на электродах 5,4—5,8 в; анодная плотность тока 0,025—0,03 а/см²; начальная концентрация электролита 20%.

Средний выход жидких перфторированных продуктов (сырца), сливающихся со дна электролизера, составляет 0,307 г/а·час.

Полученный сырец подвергается фракционированию в стеклянной колонне, причем отбирают пять фракций, одна из которых взятая в интервале температур 140—160°C, имеет температуру застывания ниже —90°C и по данным аналитических исследований представляет собой смесь перфторированных сое-

динений некислотного характера, содержащих в молекуле 10 углеродных атомов и кислород; выход этой фракции составляет 33,6% от загрузки.

Другие фракции представляют собой в основном смесь фторуглеродов и фторангидридов перфторкислот, содержащих в молекуле 7—8 атомов углерода.

Предмет изобретения

Способ получения фторуглеродных жидкостей электрохимическим фторированием сложных эфиров в присутствии фтористого водорода с последующим выделением целевого продукта известным способом, отличающийся тем, что, с целью получения фторуглеродных жидкостей с более высокими физико-химическими характеристиками, в процессе используют сложные эфиры, содержащие в спиртовой части молекулы от 3 до 8 атомов углерода.

Составитель М. Баргамова

Редактор Л. Новожилова

Техред Л. Богданова

Корректор Е. Талалаева

Заказ 1787/1

Изд. № 1433

Тираж 523

Подписное

ЦНИИПИ Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография. пр. Савинова, 2

Your reference: AB-412-RU-RU1-PCT (F2002-002)
Our reference: 2403-128017RU/003
Application No.: 2003125271
Attorney Name: Elena E. Nazina

GORODISSKY
& PARTNERS

Page 1 of 5

TRANSLATION

OFFICIAL ACTION

- (21) Application number 2003125271/040.
(22) Date of filing the application 15 August 2003.
(86) PCT Application number and date JP02/00236 of 16 January 2002.
(71) Applicant(s) **ASAHI GLASS COMPANY, LTD. 12-1, Yurakucho 1-chome, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8405 Japan, JP**
(51) IPC

QUESTIONS, ARGUMENTS, OBJECTIONS, PROPOSALS

After analyzing the presented materials, the Examiner notes the following.

A process is claimed in claim 1 for producing a fluorinated ester with the combination of essential features recited in claim 1 of the set of claims. The Examiner notes in respect to the proposed process that a process is known from prior art, in particular, from patent SU 369112 A 8 February 1973, for preparing fluorocarbon liquids by fluorinating esters of carboxylic acids, comprising 3 and more carbon atoms in the alcohol part of the molecule (preparation of perfluorinated compounds with the same number of carbon atoms in the molecule as in a molecule of the initial ester) (set of claims, page 1, column 1, lines 17 – 27, column 2, lines 14 – 17, example 3, 3 sheets in all; see also application WO 00/56694 A1, 28 September 2000, set of claims). The claimed process differs from the known process in that it comprises the additional step of forming a carboxylic acid ester by transesterification of a fluorinated ester (1) with alcohol.

However, the Examiner directs the Applicant's attention to patent RU 2098403 C1, 10 December 1997, from which a process is known for preparing acetic acid esters by transesterification of acetic acid ester with alcohol (set of claims, 4 sheets in all).

The proposed process according to claim 1 of the set of claims differs from the known process by using an ester (1) comprising a fluorine atom as the initial reagent in the transesterification reaction. It is obvious that halogen atoms in the initial compound do not participate in the reaction and in this case do not have an effect on conduction of the proposed process or on solution of the stated problem and achievement of the technical result.

Thus, the Applicant combines known processes (the step of transesterification of fluorinated ester with the step of fluorination), using known reactions and similar compounds in accordance with their direct



Your reference: AB-412-RU-RU1-PCT (F2002-002)
Our reference: 2403-128017RU/003
Application No.: 2003125271
Attorney Name: Elena E. Nazina

Official Action

Page 2 of 5

purpose. Wherein a corresponding desired product is obtained with an identical technical result (production of the desired product in large amounts with a smaller number of steps).

In view of this, the Examiner invites the Applicant to analyze the cited sources of information and present additional data showing the inventive step of the proposed process and, if necessary, to amend claim 1 of the set of claims (see section 19.5.3 of the Rules-1).

Furthermore, the Examiner notes that the Applicant's claimed features according to claim 1 of the set of claims are presented in a too broadly generalized form, since the set of claims should comprise essential features, the combination of which is sufficient for achievement of the technical result indicated by the Applicant [section 19.4(2) of the Rules-1]. It is obvious that a feature as "monovalent organic group" comprises a wide range of known monovalent organic groups. The application materials provide concrete information on the achievement of the necessary technical result only upon use of a monovalent aliphatic hydrocarbon group (page 8 of the specification).

Consequently, the Applicant should amend claim 1 of the set of claims in accordance with the requirements stipulated in respect to compiling a set of claims and on the basis of the specification by introducing the concrete feature "monovalent aliphatic hydrocarbon group" into claim 1, since this feature is confirmed by the application materials.

In respect to claim 9, in which a process is proposed for producing a fluorinated ester, the Examiner notes that a process for producing a fluorinated acyl fluoride by dissociating the ester bond of a fluorinated ester (see examples 7, 46) is known from prior art, in particular from application WO 00/56694 A1, 28 September 2000, indicated by the Applicant on page 1 of the specification. The Examiner is of the opinion that the proposed process in the Applicant's wording does not conform with the "novelty" condition of patentability [section 19.5.2(4) of the Rules-1], since identical processes for producing a fluorinated acyl fluoride are presented in claim 9 and in the aforesaid patent. Apparently, this claim should be deleted from the set of claims.

Further, in respect to claim 11, the Examiner directs the Applicant's attention to the fact that a process is known from patent US 5466877 A, 14 November 1995, for cleaving (dissociating) an ester bond of a compound of formula $R^1-(X)_n-C(O)-O-CF_2-R^2$, wherein $n=0$, R^1 and R^2 represent a perfluoro(alkyl) group, optionally comprising a heteroatom, with the preparation of compounds of formulas R^1COF and R^2COF , wherein the initial compound $R^1-(X)_n-C(O)-O-CF_2-R^2$ is obtained by fluorination of corresponding hydrogen containing esters (see column 3, last paragraph). The claimed process differs from the known process in that the former additionally comprises the step of pyrolyzing the compound (4a).

Your reference: AB-412-RU-RU1-PCT (F2002-002)
Our reference: 2403-128017RU/003
Application No.: 2003125271
Attorney Name: Elena E. Nazina

Official Action

Page 3 of 6

However, the Examiner directs the Applicant's attention to patent JP 02-311438 A, 27 December 1990, from which pyrolysis of similar compounds is known (see page 2).

Thus, an analysis of the documents cited above has shown that the process presented in independent claim 11 does not conform with the "inventive step" condition of patentability, since the combination of essential features of the claimed process according to claim 11 of the set of claims coincides with features of similar processes for producing fluorinated vinyl ether known from the sources of information cited above, in accordance with which the same technical result is achieved [see page 1 of the specification and section 19.5.3(3) of the Rules-1].

In view of this, the Examiner invites the Applicant to present convincing proof of conformity of the proposed subject matters "processes" with the conditions of patentability, in particular conformity of the subject matter of claim 9 with the "novelty" condition, of claim 11 with the "inventive step" condition, i.e., to show that the proposed subject matters of the invention do not obviously follow from the state of the art (Article 4, item 1 of the Patent Law of the Russian Federation of 23 September 1992 with the amendments and supplements of 7 February 2003).

With regard to the claimed process according to claim 12, the Examiner holds that it may be accepted in the Applicant's wording.

Dependent claims 2 – 8 may also be accepted in the Applicant's wording.

In respect to claim 10, the Examiner notes that the indicated dependence upon claim 9 is in need of amendment. So, in claim 9, a process for producing a fluorinated acyl fluoride (4) is claimed, in claim 10 – the fluorinated ester (1). It is obvious that claim 10 cannot be dependent upon claim 9, since the features of claim 10 do not characterize the invention according to claim 9 in a particular case of its implementation. Thus, the Applicant should introduce a corresponding amendment into claim 10 (10....according to any one of claims 1 – 8).

In view of the foregoing, the Examiner invites the Applicant to analyze the foregoing remarks and present an amended set of claims. Amendments in the set of claims should only be presented in the form of substitute sheets in respect to the original text in triplicate (the materials will not be accepted in another form). In order to improve the quality of the protective document, the Examiner recommends that the amended set of claims be presented on a diskette.

Leading official patent examiner of
Department of Organic Compounds Technology

A.Poliakova

Your reference: AB-412-RU-RU1-PCT (F2002-002)
Our reference: 2403-128017RU/003
Application No.: 2003125271
Attorney Name: Elena E. Nazina

Official Action

Page 4 of 6

P.s Please find in the enclosure the translation of relevant parts of patents SU 369112 A, 8 February 1973 and RU 2098403 C1, 10 December 1997.

Your reference: AB-412-RU-RU1-PCT (F2002-002)
Our reference: 2403-128017RU/003
Application No.: 2003125271
Attorney Name: Elena E. Nazina

Official Action

Page 5 of 5

RU 2 098 403

(57) Abstract

A process for producing acetic acid esters is carried out by esterification of acetic acid with C₂-C₄ alcohols or by transesterification of acetic acid esters with the same alcohols in an adiabatic mode, in the presence of high-silica zeolite and water. The catalyst is used as an adsorbent for purification of the raw material and reaction products. The process is distinguished by high productivity and economy. 2 dependent claims of the set of claims, 2 tables, 1 drawing.

SET OF CLAIMS

1. A process for producing acetic acid esters by esterification of alcohol selected from the group consisting of ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tert-butanol, of acetic acid or by transesterification of the same alcohol by acetic acid ester in the presence of a heterogeneous catalyst, in a reactor operating in a flood condition, with the subsequent separation of reaction products by azeotropic rectification, characterized in that the process is carried out in an adiabatic mode, modified high-silica zeolite is used as the catalyst of esterification and transesterification, said zeolite having a molar ratio of SiO₂ and Al₂O₃ 30 300 1, loaded by layers, with a ratio of the height of the catalyst layer to the diameter of the reactor 1 15 1, water and alcohol are additionally added, esterified by a surplus of acetic acid, the desired product is removed from the exhaust part of the rectification column in the form of a side cut.

2. The process according to claim 1, characterized in that prior to being fed into the reaction zone the mixture of reagents is purified of cations of metals and high-molecular compounds by adsorption on the same ether catalyst by transesterification.

3. The process according to claim 1, characterized in that the catalyst is regenerated by an aqueous solution of mineral acid and/or ammonium salt, dried by dry air, and calcined at 500 – 550°C.

Leading official patent examiner of
Department of Organic Compounds Technology

A.Poliakova

RU 369112

PROCESS FOR PRODUCING FLUOROCARBON LIQUIDS

During the electrochemical fluorination of carboxylic acid esters comprising 3 and more carbon atoms in the alcohol part of a molecule, together with fluoroanhydrides of corresponding perfluoroacids, formed from both acid and alcohol parts of the molecule of the initial ester, non-acid perfluorinated compounds with the same number of carbon atoms in the molecule as in the molecule of the initial ester are produced with sufficiently high yields.

Available esters of aliphatic, aromatic, alicyclic acids with heteroatoms are used as the initial raw material.

Example 3. Electrochemical fluorination of octyl ester of trifluoroacetic acid is carried out in an electrolyzer of a packet type with a volume of 1.8 l. The conditions for carrying out the process: temperature of the electrolyte 21 – 22°C; temperature of the backflow condenser 25 – 28°C; voltage on the electrodes 5.4 – 5.8 v; anode density of the current 0.025 – 0.03 a/cm²; initial concentration of the electrolyte 20%.

The average yield of liquid perfluorinated products (cobs), flowing from the bottom of the electrolyzer, is 0.307 g/a·hour.

The obtained cob is subjected to fractionation in a glass column, wherein five fractions are taken out, one of which, taken in the temperature range of 140 – 160°C, has a solidification temperature below –90°C and according to the data of analytical studies is a mixture of perfluorinated compounds of a non-acid character, comprising 10 carbon atoms and oxygen in a molecule; the yield of this fraction is 33.6% of the load.

Other fractions are mainly a mixture of fluorocarbons and fluoroanhydrides of perfluoroacids, comprising 7 – 8 carbon atoms in the molecule.

Subject matter of the invention

A process for producing fluorocarbon liquids by electrochemical fluorination of esters in the presence of hydrogen fluoride with the subsequent isolation of the desired product by a known method, *characterized in that* in order to obtain fluorocarbon liquids with higher physicochemical characteristics, esters comprising from 3 to 8 carbon atoms in the alcohol part of the molecule are used in the process.